

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18815

研究課題名（和文）量子ビーム小角散乱法とレオメータの組み合わせによる高せん断応力場潤滑油の構造解析

研究課題名（英文）Structural Analysis of Lubricants under High Shear Stress by Combined Use of Quantum Beam Small-Angle Scattering and Rheometer

研究代表者

平山 朋子（Hirayama, Tomoko）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：00340505

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：一般的なVM添加剤を対象として、温度が異なるモデル基油中でのその分子サイズをX線小角散乱法（SAXS）および中性子小角散乱法（SANS）にて測定した。その結果、主として、(1)基油中のConventional-PMA分子の慣性半径は、温度の上昇に伴って微増傾向を示すことが分かった。一方、基油中のComb-PMA分子は、低温域では収縮して会合体を形成しているものの、昇温に伴って拡がりながら分離することで流体力学半径が増加することが分かった。(2)SAXSでは潤滑油中のVIIのサイズの把握が可能であり、SANSではサイズに加えてより細かいVII分子の形態把握が可能であった、の2点が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年の更なる省エネルギー化の流れに伴って低摩擦摺動実現の必要性は日増しに高まっており、特にエンジンオイル等においては、その実現のためにオイルの低粘度化が急速に進められている。オイルが低粘度化すれば粘性によるせん断抵抗は小さくなる反面、油膜切れが生じやすくなり、起動停止時の焼付きが問題となる。そのようなシビアな潤滑状態において温度上昇によるオイルの低粘度化を抑制するのが粘度指数向上剤であるが、その設計指針は未だ試行錯誤的である。本研究はそのような機器の性能向上に寄与する添加剤を微視的構造の観点で評価し、分子論からその機能・役割を検討した点で新規的であり、学術的・社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：The radii of gyration of two kinds of molecules as viscosity modifiers in base oil were estimated from scattering profiles obtained by small-angle X-ray scattering (SAXS) and small-angle neutron scattering (SANS). The radius of gyration of conventional-PMA gradually increased in accordance with temperature rise, while the radius of gyration of comb-PMA gradually expanded and separated in lubricant against the temperature rise. The combined use of SAXS and SANS was confirmed to be quite effective for the estimation of radius of gyration, resulting in clarifying the mechanism for the viscosity increase effect by viscosity index improver molecules.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー 潤滑油 構造解析 量子ビーム分析 小角散乱

1. 研究開始当初の背景

(1) 低摩擦摺動実現のための微視的現象解明に向けた新分析法への強い要望

近年の更なる省エネルギー化の流れに伴って低摩擦摺動実現の必要性は日増しに高まっており、特にエンジンオイル等においては、その実現のためにオイルの低粘度化が急速に進められている。オイルが低粘度化すれば粘性によるせん断抵抗は小さくなる反面、油膜切れが生じやすくなり、起動停止時の焼付きが問題となる。そのようなシビアな境界潤滑状態の摩擦・摩擦を抑制するのが油性向上剤 (Friction Modifier, FM) であり、温度上昇に伴うオイルの更なる低粘度化を抑制するのが粘度指数向上剤 (Viscosity Modifier, VM) である。両者とも添加剤として基油中に混入されており、FMは固体表面に吸着して、VMは基油内で高温膨潤することによって効果を発揮する。しかしながら、一般的にFMによる摩擦低減効果の大小は基油との相性に大きく左右される。またVMに関しては、基油中での実際の分子の大きさを測定した事例はなく、VM分子がどのように粘度指数向上に効いているかは未知である。低粘度化が進む潤滑油で最適なFMとVMを選定するには、それらが基油中でどのようなサイズの凝集/分散構造をとっているのかを把握することが重要であるが、そのような観点で潤滑油中にある添加剤分子の構造解析を行った事例は世界的に見ても極めて少ない。

(2) 量子ビームを用いたオペランド分析・計測への期待感の高まり

近年、オペランド (*Operando*) 分析への期待感が高まっている。オペランド分析とはその場 (*in-situ*) 分析を超えて、実作動条件下での分析を行うことを指す。特に量子ビーム分析との組み合わせはまだ比較的新しく、中でもトライボロジー現象に対象を絞ったオペランド分析は見当たらない。トライボロジー環境下にある潤滑油分子の構造を知るためには、実際の機器と同様、高せん断を付与した状態でのオペランド分析が必須である。しかしながら、潤滑油中の添加剤分子の構造解析を行った事例は極めて少なく、ましてや、高せん断場でのオペランド分析を行った事例は皆無である。

2. 研究の目的

本研究では、X線および中性子線を用いた小角散乱法 (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS) および Small-Angle Neutron Scattering, SANS) を用いて基油中での添加剤分子のサイズや構造を調査することを目的とした。さらに、高せん断を付与できる回転型レオメータを開発し、上記小角散乱法と組み合わせることによって、高せん断場にある基油中にある添加剤分子の構造に関するオペランド分析を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 分析対象添加剤の選定

試料油として、モデル基油 (スクワラン、 $C_{30}H_{62}$) に粘度指数向上剤 (VM) 分子を一定濃度溶解させたものを用意した。VM分子には汎用的なポリアルキルメタクリレート (Polyalkylmethacrylate、以下 Conventional-PMA) および新たに開発された櫛型の PMA (以下 Comb-PMA) を用いた。

(2) X線および中性子線小角散乱法による潤滑油中に存在する添加剤分子の構造解析

はじめに、温度変化に伴う油中のVMのサイズや構造を調査するため、京都大学複合原子力科学研究所のCu線源X線小角散乱装置 (NANOPIX、リガク) を使用した。まず厚さ1.2mmのセルに基油 (スクワラン) のみを充填した後、セル温度を25°C~100°Cに順に変化させ、各温度でのバックグラウンドを計測した。その後セルから基油を取り除き、同じセルにVM分子を添加した試料油を充填して、同様の温度で散乱プロファイルを取得した。最終的に、得られた試料油の散乱プロファイルからバックグラウンドの散乱プロファイルを差し引き、VM分子のみの散乱プロファイルを得た。

また、上述のX線小角散乱法 (SAXS) 実験に倣い、同様の手順で中性子小角散乱実験 (SANS) を行った。実験には大強度陽子加速器施設 J-PARC の物質・生命科学実験施設 (MLF) にある大強度中性子小角散乱装置 TAIKAN (BL15) を使用した。その際、基油とVM分子にコントラストを付けるため、基油には重水素化したスクワランを用いた。セル厚さは2mmとし、SAXSと同様の手順で各温度での散乱プロファイルを得た。

(3) 小角散乱法用レオメータの開発とそれを用いた高せん断場での添加剤分子の構造解析

実際の潤滑油は摺動面で高せん断場に晒される場合が多く、そのような動的な場で構造解析を実施することは極めて重要である。そこで小角散乱用レオメータを設計・開発し、京都大学複合原子力科学研究所のCu線源X線小角散乱装置 (NANOPIX、リガク) に搭載してせん断場にある潤滑油中添加剤の構造解析を試みることにした。

4. 研究成果

(1) 基油中にある2種のVM分子の構造解析結果

① Conventional-PMA

得られた SAXS および SANS プロファイルを図 1 に示す。温度が変化してもいずれの散乱パターンにも大きな変化はなく、温度による構造の変化はほぼないことが見て取れる。これらの散乱プロファイルについて Guinier 解析を行い、PMA 分子の慣性半径を算出した。図 2 に、これらの慣性半径、DLS 測定から得られた PMA の流体力学半径 R_h および動粘度から得られた流体力学半径 R_η を示す。まず SAXS および SANS 測定による慣性半径 R_g^{SAXS} 、 R_g^{SANS} に注目すると、半径の絶対値と温度に対する微増傾向がよく一致した。DLS によって得られた流体力学半径 R_h は温度に対してより増加する傾向を示したが、その差は測定原理の違いに依るものであり、それを踏まえても傾向に大きな差異はない。得られた SANS プロファイルを Kratky プロットに変換して解析したところ、PMA 分子は低温帯で収縮し、温度の上昇に伴って徐々にランダムコイルに近づく、すなわち、基油中で図 3 のような構造を取るということが分かった。

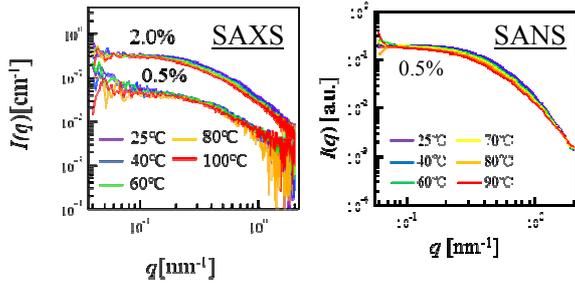


図 1 得られた SAXS および SANS プロファイル

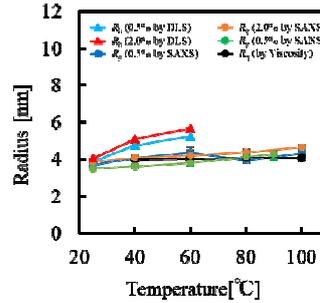


図 2 推定された慣性半径および流体力学半径

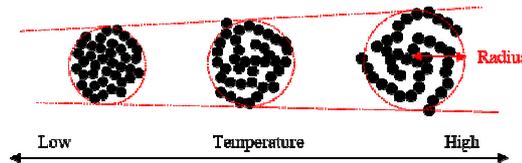


図 3 温度変化に伴う Conventional-PMA の構造変化

② Comb-PMA

得られた SAXS および SANS プロファイルを図 4 に示す。これより、温度上昇に伴って 2 つの散乱プロファイルが足し合わさったような形に変化する様子が見て取れる。散乱ベクトル q は長さの逆数のディメンジョンを持つため、 q のより小さな領域がより大きな構造に対応する。よって、Comb-PMA は比較的大きなサイズの構造と小さなサイズの構造を有しており、温度上昇に伴って大きなサイズの構造体半径が変化することが分かった。また、温度上昇に伴って原点散乱強度 $I(0)$ が減少している。原点散乱強度 $I(0)$ は分子数と分子量の 2 乗に比例する値であり、例えば 1 つの集合体が 2 つの同じ分子量を持つ分子に分離したとすると $I(0)$ は $1/2$ に減少する。これより、Comb-PMA 分子は低温帯では集合体を形成し、温度が上昇するにつれて徐々に分離することが示唆された。これらの散乱プロファイルについて Guinier 解析を試みたが、小角領域に存在する立ち上がり成分のため、Guinier 近似が成立しなかった。よって、図 5 には動粘度から求めた流体力学半径 R_η および DLS 測定から求めた流体力学半径 R_h のみを示した。これら一連の結果より、Comb-PMA 分子は低温帯では収縮した状態で集合体を形成しており、それが温度上昇に伴って分離・膨潤することが示唆された。Comb-PMA はメタクリレートとアルキル基を組み合わせた構造をしており、メタクリレートよりもアルキル基のほうがスクワランに対して溶解しやすい性質を持っていることから、図 6 に示すように、主にメタクリレートユニットが温度上昇によって膨潤し、分離しながら徐々に拡がることで流体力学半径を増加させ、潤滑油の増粘に寄与することが示唆された。

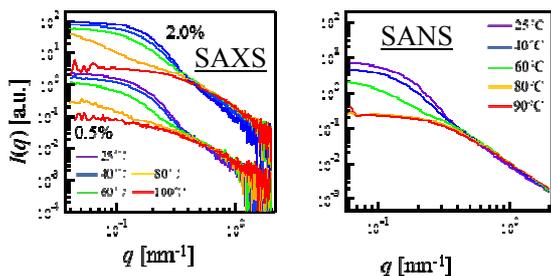


図 4 得られた SAXS および SANS プロファイル

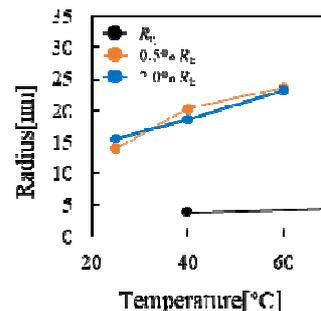


図 5 推定された慣性半径および流体力学半径

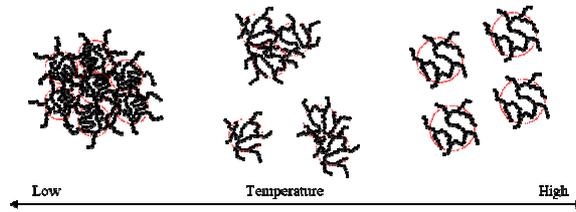


図6 温度変化に伴う Comb-PMA の構造変化

(2) 小角散乱用レオメータの開発と散乱プロファイルの取得

当初目的達成のため、小角散乱用レオメータを設計・開発した。その図面を図7に示す。二重円筒式となっており、外筒（⑤軸受コイル）と内円板（④円筒）の間に形成された油膜に量子ビームを挿入し、散乱プロファイルを得る仕組みとなっている。すでに設計品は完成し、Cu線源 X線小角散乱装置への据え付けを確認している。現在、散乱プロファイルの取得を目指すものの、コロナウイルス感染拡大防止に伴う昨今の事情により、実験実施は中断せざるを得ない状況にある。今後状況が落ち着き次第早急に実験を再開し、散乱プロファイルの取得と動的環境下での添加剤分子の慣性半径の推定を目指す。

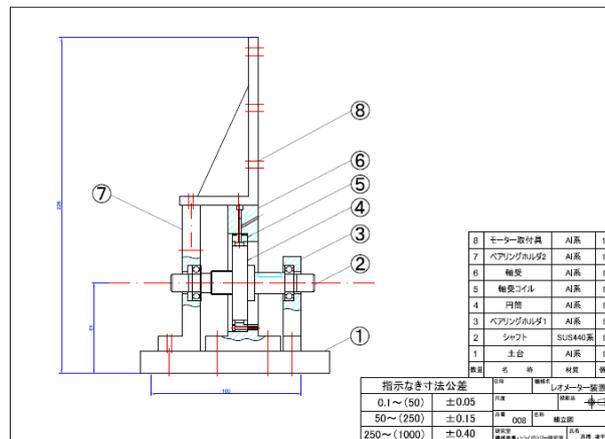


図7 設計・開発した小角散乱用レオメータ（動作は確認済み）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 R. Takahashi, T. Hirayama, K. Tamura, T. Nakano, N. Sato, M. Sugiyama, Y. Oba
2. 発表標題 Structural Analyses of Viscosity Index Improvers in Lubricant by Means of Small-Angle X-ray Scattering and Dynamic Light Scattering
3. 学会等名 International Tribology Conference 2019 Sendai (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	大場 洋次郎 (Yojiro Oba) (60566793)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究副主幹 (82110)	
研究分担者	佐藤 信浩 (Nobuhiro Sato) (10303918)	京都大学・複合原子力科学研究所・助教 (14301)	